

**PCT**WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau

## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<b>(51) International Patent Classification <sup>6</sup> :</b> <b>C23C 22/34, 22/36</b>	<b>A1</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> <b>WO 95/10641</b> <b>(43) International Publication Date:</b> 20 April 1995 (20.04.95)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/US94/11684 <b>(22) International Filing Date:</b> 14 October 1994 (14.10.94) <b>(30) Priority Data:</b> 08/137,583 15 October 1993 (15.10.93) US <b>(71) Applicant:</b> CIRCLE-PROSCO, INC. [US/US]; 2017 Yost Avenue, Bloomington, IN 47403 (US). <b>(72) Inventor:</b> TOMLINSON, Charles, E.; 970 Conservation Club Road, Martinsville, IN 46151 (US). <b>(74) Agents:</b> THOMAS, Timothy, N. et al.; Woodard, Embardt, Naughton, Moriarty & McNett, Bank One Center/Tower, Suite 3700, 111 Monument Circle, Indianapolis, IN 46204 (US).		<b>(81) Designated States:</b> AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, TJ, TT, UA, UZ, VN, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO patent (KE, MW, SD, SZ).  <b>Published</b> <i>With international search report.</i>
<b>(54) Title:</b> CONVERSION COATINGS FOR METAL SURFACES		
<b>(57) Abstract</b> <p>A conversion coating for aluminum, ferrous and magnesium alloyed materials includes zirconium, fluoride and calcium ions. The coating is preferably at a pH of between about 2.6 and about 3.1, and may optionally include phosphates, polyphosphates, tannin, boron, zinc and aluminum. A sequestering agent to complex dissolved iron, and a crystal deformation agent such as ATMP are also preferably included.</p>		

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	GB	United Kingdom	MR	Mauritania
AU	Australia	GE	Georgia	MW	Malawi
BB	Barbados	GN	Guinea	NE	Niger
BE	Belgium	GR	Greece	NL	Netherlands
BF	Burkina Faso	HU	Hungary	NO	Norway
BG	Bulgaria	IE	Ireland	NZ	New Zealand
BJ	Benin	IT	Italy	PL	Poland
BR	Brazil	JP	Japan	PT	Portugal
BY	Belarus	KE	Kenya	RO	Romania
CA	Canada	KG	Kyrgyzstan	RU	Russian Federation
CF	Central African Republic	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CG	Congo	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CH	Switzerland	KZ	Kazakhstan	SI	Slovenia
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovakia
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxembourg	TD	Chad
CS	Czechoslovakia	LV	Latvia	TG	Togo
CZ	Czech Republic	MC	Monaco	TJ	Tajikistan
DE	Germany	MD	Republic of Moldova	TT	Trinidad and Tobago
DK	Denmark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Spain	ML	Mali	US	United States of America
FI	Finland	MN	Mongolia	UZ	Uzbekistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

## CONVERSION COATINGS FOR METAL SURFACES

### FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates generally to coatings for metal surfaces, and more particularly to conversion coatings  
5 for aluminum.

### BACKGROUND TO THE INVENTION

A variety of chemical conversion coatings for aluminum or other metal surfaces are known to the art. All of these conversion coatings prevent metal surfaces from being  
10 converted to their metal oxide by corrosion by replacing or modifying the outer surface layer of the base metal. A corrosion resistant outer layer is thereby provided, while often simultaneously providing a surface for improved paint or other organic coating adhesion. Conversion coatings may  
15 be applied by a "no-rinse" process in which the metal surface to be coated is cleaned and the conversion coating is dipped, sprayed or rolled on, or they may be applied as one or more coats which are subsequently rinsed to remove undesirable residues from the coating process.

20 Many conversion coatings are chromate-based compositions. In general, chromate-based conversion coatings are acidic, aqueous compositions comprising chromic acid and chemical supplements. In order to improve deposition of the coating to the metal surface, alkali metal salts and/or  
25 mineral acids may be added to adjust solution pH.

More recently, chromate-free conversion coatings have also been developed. These coatings are especially useful for applications, such as coating aluminum food or beverage cans, in which it is particularly desirable to avoid

---

-2-

potentially toxic chromates. Chromate-free conversion coatings typically employ a Group IVA metal such as titanium, zirconium or hafnium, a source of fluoride ion and a mineral acid for pH adjustment. Conversion coatings of this sort are typically clear in color, and are commonly used to prevent the blackening that normally occurs when aluminum is boiled in water during pasteurization.

For example, U.S. Patent No. 3,964,936 to Das discloses the use of zirconium, fluoride, nitric acid and boron to produce a conversion coating for aluminum. U.S. Patent No. 4,148,670 to Kelly discloses a conversion coating comprising zirconium, fluoride and phosphate. U.S. Patent No. 4,273,592 to Kelly discloses a coating comprising zirconium, fluoride and a C<sub>1-7</sub> polyhydroxy compound, wherein the composition is essentially free of phosphate and boron. U.S. Patent No. 4,277,292 to Tupper discloses a coating comprising zirconium, fluoride and a soluble vegetable tannin.

U.S. Patent No. 4,338,140 to Reghi discloses a conversion coating comprising zirconium, fluoride, vegetable tannin and phosphate, and optionally including a sequestering agent to complex hard water salts such as calcium, magnesium and iron. U.S. Patent No. 4,470,853 to Das et al. discloses a coating comprising zirconium, fluoride, vegetable tannin, phosphate and zinc. U.S. Patent No. 4,786,336 to Schoener et al. discloses a coating comprising zirconium, fluoride and a dissolved silicate, while U.S. Patent No. 4,992,116 to Hallman discloses a conversion coating comprising a fluoroacid of zirconium and a polyalkenyl phenol.

It can be seen from the above that the compositions of the prior art have not combined Group IIA metals such as calcium with Group IVA metals such as zirconium to provide corrosion resistant coatings. In fact, prior art compositions have expressly avoided Group IIA metals since at low concentrations such metals are known to cause scaling from alkali metal precipitates. As was noted above, U.S.

---

-3-

Patent No. 4,338,140 to Reghi uses a sequestering agent such as EDTA to complex hard water components such as calcium and magnesium.

It should further be noted that the conversion coatings  
5 of the prior art have not proven particularly effective for certain applications. For example, formed aluminum parts used in automotive heat exchange devices (such as air conditioner evaporators) which are exposed to highly corrosive environments have not been effectively treated  
10 using known cromate-free coatings.

A need therefore exists for improved conversion coatings for providing a high level of corrosion resistance to aluminum and other metals, such as magnesium and ferrous alloys, used in aggressive environments. The present  
15 invention addresses that need.

---

-4-

## SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides improved conversion coatings based on Group IVA metals such as zirconium by combining the Group IVA metal with a group IIA metal such as calcium. In one aspect of the invention, an aqueous conversion coating is provided comprising between about 10 ppm and about 5,000 ppm zirconium, between about 50 ppm and about 1300 ppm calcium, and between about 10 ppm and about 6,000 ppm fluoride; the composition having a pH of between about 2.0 and about 5.0. The coating may optionally include polyphosphates, tannin, phosphates, boron and zinc; a sequestering agent to complex dissolved iron, and a crystal deformation agent such as ATMP may also be included.

One object of the present invention is to provide improved conversion coatings for aluminum automotive parts such as wheels, body panels and heat exchange devices.

Further objects and advantages of the present invention will be apparent from the following description.

---

-5-

## DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

For the purpose of promoting an understanding of the principles of the invention, reference will now be made to preferred embodiments and specific language will be used to describe the same. It will nevertheless be understood that  
5 no limitation of the scope of the invention is thereby intended, such alterations and further modifications in the illustrated embodiments, and such further applications of the principles of the invention as illustrated herein being  
10 contemplated as would normally occur to one skilled in the art to which the invention pertains.

As indicated above, the present invention relates generally to chromate-free compositions which provide a highly corrosion resistant coating on the surface of metal  
15 substrates. In particular, coatings based on Group IVA metals such as zirconium are disclosed, with the traditional performance of Group IVA coatings being improved by adding calcium to the mix. The inventive compositions produce a hydrophilic, corrosion resistant coating on iron, aluminum  
20 and magnesium while providing a surface that gives improved adhesion of paint and other organic coatings.

In one aspect of the present invention a corrosion resistant conversion coating is provided comprising a Group IVA metal such as titanium, zirconium or hafnium, a Group  
25 IIA metal such as calcium or magnesium, and a source of fluoride ions. The composition is preferably provided at a pH of between about 2.0 and 4.5, most preferably between about 2.6 and 3.1.

As indicated, the Group IVA metal may be titanium,  
30 zirconium or hafnium. (Group IVA refers to the IUPAC nomenclature; the corresponding CAS designation for these metals is Group IVB. Alternatively, these metals may be designated merely as Group 4.) In most applications zirconium is used, due primarily to its commercial

---

-6-

availability and lower cost. Other Group IVA metals may be used as desired for a particular commercial application.

The zirconium or other Group IVA metal is provided in ionic form which is easily dissolved in the aqueous coating composition. For example,  $K_2ZrF_6$ ,  $H_2ZrF_6$  or  $Zr(O)(NO_3)_2$  may effectively be used. Note that the source of Group IVA metal ion may also be a source of fluoride ion, commonly an alkali metal fluorozirconate salt. Potassium hexafluorozirconate is most preferred.

The Group IIA metal may be calcium, magnesium, beryllium, strontium or barium, with calcium being preferred in one embodiment. The Group IIA metal may be provided as any of the many inorganic hydroxides or salts available, including the nitrates, sulfates, fluorides, etc. For example,  $Ca(OH)_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ , etc., may be used, with calcium nitrate being most preferred in one embodiment.

A source of fluoride ion is also included to maintain the solubility of metals in solution. The fluoride may be added as an acid (e.g., HF), as any of the many fluoride salts (e.g., KF, NaF, etc.), as the complex metal fluoride of the Group IVA metal, or in any other form which will donate fluoride to the working solution. Most preferably the fluoride is added as  $K_2ZrF_6$  and KF.

The fluoride is preferably present in a molar ratio of at least 4 moles fluoride to each mole of metal. The concentration of fluoride in the working solution is selected such that the metals remain soluble and little or no etching of the substrate occurs. The particular fluoride level is also selected according to the pH and metal concentration of the coating solution, knowing that the fluoride will move from the higher order metal fluorides to the lower order and preferentially to the metallic (oxide) surface. A small amount of etching of an oxide surface is acceptable, but much of the metal oxide present on the surface prior to coating should be retained to give additional protection in a

---



-7-

corrosive environment and to extend the life of the coating solution.

The pH of the coating is normally between about 1.5 and 5.0, preferably between about 2.0 and 4.0, most preferably  
5 between about 2.6 and 3.1. The pH may be adjusted by adding a Group IVA metal acid, an acid fluoride, or other mineral acids such as  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , etc. Most preferably,  $\text{HNO}_3$  is used. Generally, higher levels of metal concentration necessitate lower pH levels and, with  
10 increasing levels of metal and acid, a heavier coating is obtained under these conditions.

The temperature of the working solution preferably ranges from about 70°F to about 160°F. Appropriate working solution temperatures for particular applications may be selected by  
15 persons skilled in the art without undue experimentation.

Acceptable coatings can be formed from solutions containing from  $1.5 \times 10^{-4}\text{M}$  to  $5.5 \times 10^{-2}\text{M}$  Group IVA metals, with  $2.5 \times 10^{-4}\text{M}$  to  $3.0 \times 10^{-2}\text{M}$  Group IIA metals. The best ratio of Group IVA to Group IIA metal  
20 depends on the method of coating solution contact (spray, dip, flood, etc.), working bath temperature, pH, and fluoride concentration. For example, for a five minute immersion at 80° to 140°F, 150 to 600 ppm Zr, 40 to 300 ppm Ca and 200 to 740 ppm  $\text{F}^-$ , at a pH from 2.6 to 3.1, gives superior  
25 corrosion protection.

Working solutions can be made up to the solubility limits of the components in combination to provide acceptable coatings. Lower levels are preferred, however, as dissolved  
substrate metal ions entering the coating solution during  
30 processing may cause precipitation of bath components. As will be discussed further, when bath component precipitates are formed, the addition of a chelant such as Versenex 80 to a bath for treatment of ferrous substrate will yield a soluble ion complex with dissolved iron, extending the life  
35 and efficiency of the working solution.

---

-8-

In a second aspect of the invention the quality of the coating is improved by adding, e.g., phosphates, polyphosphates, tannin, aluminum, boron, zinc, a sequestering agent to complex dissolved iron, and a crystal deformation agent such as ATMP. In the most preferred embodiment, all of these components are included.

The addition of a tripolyphosphate (as  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  or other polyphosphate salt) will assist in maintaining high levels of calcium in the treatment bath, as soluble calcium complexes will form with tripolyphosphate and provide a "reservoir" of calcium to the solutions.

The addition of phosphate to the working bath also adds both to corrosion protection and to paint adhesion to the coating obtained. It is commonly believed that the incorporation of phosphates into certain conversion coatings enhances protection from "pitting" corrosion; as when a pit is initiated in a corrosive environment, the phosphate present will first dissolve into the pit area and, there, form insoluble salts with base (substrate) metal ions or other coating components, effectively sealing the pit.

Organic additives such as tannic acid or vegetable tannins in plating and chemical conversion coating systems are beneficial in promoting uniformity of coating, organic coating adhesion, and corrosion resistance. Tannic acid and vegetable tannins may be incorporated into the treatments disclosed here and do give the benefits listed above. Tannic acid shows beneficial effects in a very broad range, from 10 ppm to its solubility limit. At higher levels, the coating becomes very golden brown as much of the tannate has become incorporated into the coating. Optimum levels of tannic acid and vegetable tannins are from 50 to 500 ppm.

The addition of boron in the form of boric acid or a borate salt to the working solution improves certain properties of the coating, such as corrosive resistance. Borate anions in the presence of calcium will form a

---

-9-

continuous polymeric oxide structure with the basic  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  composition. This, along with the zirconium and zirconate matrix, is believed to be a source of improved corrosion protection. The preferred range for boron is 50 to 100 ppm, typically present at 10 to 200 ppm.

The addition of zinc to the working solution produces coatings with improved corrosion resistance. It is believed the zinc accelerates coating deposition and, when incorporated into the coating (if reduced) may provide galvanic protection to the metal substrate. The typical range for zinc is 5 to 100 ppm, preferably 10 to 30 ppm.

Aluminum added to the working solution increases the rate of deposition of insoluble salts in the coating. Aluminum may be added in any form of soluble aluminum salt, preferably as a hydrated aluminum nitrate. Typically, aluminum may be present at 50 to 1000 ppm, preferably at 100 to 200 ppm.

It should be noted that the presence of iron in working solutions for aluminum and other metals may decrease the corrosion protection obtained. A chelant such as EDTA, triethanolamine, or Versenex 80 will preferentially complex the iron in solution, at the preferred pH values stated, and inhibit its incorporation into the conversion coatings.

Additionally, calcium salts which may form in the higher end of the temperature range mentioned may be more soluble at the lower temperatures and, therefore, the working solution should be used at the lower end of the temperature range when the calcium content of the working solution is at the high end of the levels stated.

Crystal deformation additives such as nitrilotris (methylene)triphosphoric acid function to reduce the average crystal size of the deposited coating, providing a more uniform surface texture. This promotes even deposition of coating and enhances paint adhesion to the surface. An additive such as ATMP may be used in a broad concentration

---

-10-

range (10 to 2000 ppm) and is preferably used from 50 to 200 ppm.

Working solutions composed of mixture(s) of the above components may be applied by spray, dip, or roll coat application. After the coating has formed, the surface should be rinsed with clean water. The rinse(s) may be deionized or tap water and should remove any soluble salts which might be present on the surface.

The surface obtained is hydrophilic and may be coated with an organic or silicate coating. Adhesion of organic coatings is improved when compared to untreated metal. Treatment with a silicate, preferably a 1 to 15 weight % sodium silicate solution, extends the life of the metallic substrate in a corrosive environment.

It is to be appreciated that siccative coatings which form an organic barrier may also be necessary for decorative purposes of the final product. Silicates (such as Sodium Silicate Grade #40 at 0.5% to 20% in water) deposit and react with the formed coating to provide additional corrosion protection while maintaining a hydrophilic surface. The silicate dries and forms a network of siloxyl linkages. The corrosion protection is enhanced by the silicate as with the siccative type coatings. The siccative type coatings usually leave a surface which is hydrophobic.

Reference will now be made to specific examples using the processes described above. It is to be understood that the examples are provided to more completely describe preferred embodiments, and that no limitation to the scope of the invention is intended thereby.

30

EXAMPLE 1

A calcium-free conversion coating solution was prepared in distilled water as follows. Potassium hexafluorozirconate (1.0 grams  $K_2ZrF_6$  per liter, providing approximately 313 ppm Zr and approximately 402 ppm F) was provided in aqueous solution at a pH of 2.6 with nitric acid. A calcium-free conversion coating was formed.

-11-

EXAMPLE 2

A conversion coating solution was prepared in distilled water as follows. Potassium hexafluorozirconate (1.0 grams  $K_2ZrF_6$  per liter, providing approximately 313 ppm Zr and approximately 402 ppm F) was added to a solution of calcium hydroxide (148 mg  $Ca(OH)_2$  providing approximately 80 ppm Ca) and nitric acid. The solution pH was adjusted to 2.6 with 0.273 ml 42° Baume  $HNO_3$ . A conversion coating according to the present invention was formed.

EXAMPLE 3

10 A preferred embodiment of a conversion coating solution was prepared in distilled water as follows. Potassium hexafluorozirconate (1.0 grams per liter providing approximately 313 ppm Zr and approximately 402 ppm F) was added to a solution containing 148 mg  $Ca(OH)_2$ , 500 mg  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ , 1.0 mL 42° Baume  $HNO_3$ , 500 mg sodium tripolyphosphate, 200 mg  $KF \cdot 2H_2O$ , and 100 mg of tannic acid per liter aqueous solution.

EXAMPLE 4

20 Aluminum (3003) panels were treated with the basic conversion coatings of Examples 1-3 (two panels for each example coating) for 5 minutes at 140°F. The panels were oven dried at 300°F for 5 minutes.

One panel was taken from each of the above sets and treated (5 minute dip at 120°F) with a 10% by weight Grade 40 sodium silicate solution in deionized water. After the sodium silicate treatment, the panels were dried for 5 minutes at 300°F.

30 All panels were exposed to a solution comprising 5% NaCl and  $8.0 \times 10^{-4}$  M acetic acid (pH = 3.1) at 90-92°F. This test is commonly referred to as SWAAT.

Results are given in the table below, giving the percent area showing pitting (in a 10x20 grid) of the treated panels for up to four days exposure.

---

% AREA OF PANEL SHOWING PITTING AFTER TREATMENTS WITH COMPOSITIONS IN  
EXAMPLES 1 - 3. EACH TREATMENT IS SHOWN WITH AND WITHOUT A SECONDARY SILICATE  
TREATMENT.

Composition	Days In SWAAT at 90 - 92 °F							
	0.033	0.065	0.125	0.25	1	2	3	4
Example 1	0	0	15	20	50	60	80	100
Example 2	0	0	0	5	40	50	80	100
Example 3	0	0	0	0	20	40	60	90
Example 1 with a secondary treatment with a sodium silicate solution	0	0	0	8	10	15	30	50
Example 2 with a secondary treatment with a sodium silicate solution	0	0	0	0	2	3	5	20
Example 3 with a secondary treatment with a sodium silicate solution	0	0	0	0	0	0	0	0

-13-

EXAMPLE 5

Evaporators used in air conditioning units were coated with the preferred embodiment of the coating. The evaporators were treated at 140°F solution temperature by immersion for 5 minutes followed by a 10% grade 40 silicate treatment at 120°F. The evaporators were thoroughly rinsed with tap water for 30 seconds and dried at 300°F for 10 minutes. The evaporators were tested and passed requirements for SWAAT (500 hours without loss of refrigerant pressure) and neutral salt (1,000 hours without perforation) testing. The units also passed requirements for "wet  $\Delta P$ " tests. (The wet  $\Delta P$  test measures the drop in air pressure from one side of the evaporator to the other in 50% and 90% humidity environments.) No difference was seen between the two levels, indicating excellent watershedding capability of the coating and excellent hydrophilicity.

While the invention has been illustrated and described in detail in the drawing and foregoing description, the same is to be considered as illustrative and not restrictive in character, it being understood that only the preferred embodiment has been shown and described and that all changes and modifications that come within the spirit of the invention are desired to be protected.

---

-14-

## CLAIMS

We claim:

1. An aqueous composition for coating aluminum, ferrous or magnesium alloys, comprising:
    - 5 (a) between about 10 ppm and about 5,000 ppm, based on the aqueous composition, of dissolved Group 4 metal ions selected from the group consisting of titanium, zirconium and hafnium;
    - (b) between about 80 ppm and about 1300 ppm, based on  
10 the aqueous composition, of dissolved Group 2 metal ions selected from the group consisting of magnesium and calcium;
    - (c) between about 10 ppm and about 6,000 ppm, based on the aqueous composition, of dissolved fluoride ions; and
    - (d) water;
    - 15 said composition having a pH of between about 2.0 and about 5.0.
  2. A aqueous composition according to claim 1 wherein the Group 4 metal is zirconium.
  3. A aqueous composition according to claim 1 wherein  
20 the Group 2 metal is calcium.
  4. A coating composition according to claim 3 wherein said calcium ions are present in the amount of between about 100 ppm and about 500 ppm of the aqueous composition.
  5. A coating composition according to claim 3 wherein  
25 said calcium ions are present in the amount of between about 150 ppm and about 250 ppm of the aqueous composition.
  6. A coating composition according to claim 3 wherein said zirconium ions are present in the amount of between about 200 ppm and about 1,000 ppm of the aqueous composition.
-



-15-

7. A coating composition according to claim 3 wherein said zirconium ions are present in the amount of between about 200 ppm and about 400 ppm of the aqueous composition.

8. A coating composition according to claim 3, and  
5 further including a source of tripolyphosphate ions.

9. A coating composition according to claim 8 wherein said source of tripolyphosphate ions is sodium tripolyphosphate.

10. A coating composition according to claim 9 wherein  
10 said tripolyphosphate ions are present in the amount of between about 60 ppm to about 4,400 ppm.

11. A coating composition according to claim 10 wherein said tripolyphosphate ions are present in the amount of between about 150 ppm to about 200 ppm.

12. A coating composition according to claim 3, and  
15 further including at least about 10 ppm of tannic acid or vegetable tannin.

13. A coating composition according to claim 12 wherein said tannic acid or vegetable tannin is present in the amount  
20 of about 50 ppm to about 200 ppm.

14. A coating composition according to claim 3, and further including a sequestering agent in an amount effective to complex essentially all dissolved iron present in the composition.

15. A coating composition according to claim 3, and  
25 further including a source of boron.

---

-16-

16. A coating composition according to claim 15 wherein said boron is present in the amount of between about 10 ppm to about 200 ppm.

5 17. A coating composition according to claim 16 wherein said boron is present in the amount of between about 50 ppm to about 100 ppm.

18. A coating composition according to claim 3 and further including a phosphate salt in an amount effective to provide a phosphate concentration of between about 10 ppm to  
10 about 600 ppm.

19. A coating composition according to claim 18 wherein said phosphate salt is present in an amount effective to provide a phosphate concentration of between about 150 ppm to about 300 ppm.

15 20. A coating composition according to claim 3 and further including zinc ion at a concentration of between about 10 ppm to about 100 ppm.

21. A coating composition according to claim 20 wherein said zinc ion is present at a concentration of between about  
20 20 ppm to about 30 ppm.

22. A coating composition according to claim 3 wherein said composition has a pH of between about 2.6 and 3.1.

23. A coating composition according to claim 3 and further including a crystal deformation agent.

25 24. A coating composition according to claim 23 wherein said crystal deformation agent is nitrilotris (methylene) triphosphonic acid (ATMP).

---

-17-

25. A coating composition according to claim 3 and further including dissolved aluminum ion at a concentration of between about 10 and about 3,000 ppm.

26. A coating composition according to claim 25 wherein  
5 said aluminum is present at a concentration of between about 100 and 600 ppm.

27. A method of treating metal, comprising applying to the metal an aqueous coating composition comprising:

- 10 (a) between about 10 ppm and about 5,000 ppm, based on the aqueous composition, of dissolved metal ions selected from the group consisting of titanium, zirconium and hafnium;  
(b) between about 80 ppm and about 1300 ppm, based on the aqueous composition, of dissolved metal ions selected from the group consisting of magnesium and calcium;  
15 (c) between about 10 ppm and about 6,000 ppm, based on the aqueous composition, of dissolved fluoride ions; and  
(d) water;  
said composition having a pH of between about 2.0 and about 5.0.
-

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US94/11684

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) :C23C 22/34, 22/36

US CL :148/247

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 148/247

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 5,139,586 (Das) 18 August 1992.	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

Special categories of cited documents:	
* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	* "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
* "E" earlier document published on or after the international filing date	* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	* "A" document member of the same patent family
* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

13 DECEMBER 1994

Date of mailing of the international search report

06 JAN 1995

Name and mailing address of the ISA/US  
Commissioner of Patents and Trademarks

Box PCT  
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

SAM SILVERBERG

Telephone No. (703) 308-1974

# A PROCESS OF COATING METAL SURFACES TO PRODUCE A HIGHLY HYDROPHILIC, HIGHLY CORROSION RESISTANT SURFACE WITH BIORESISTANCE AND LOW ODOR IMPACT CHARACTERISTICS

Publication number: JP10512327T

Publication date: 1998-11-24

Inventor:

Applicant:

Classification:






- international: C23C22/34; C23C22/56; C23C22/66; C23C22/83; F28F19/02; C23C22/05; C23C22/82; F28F19/00; (IPC1-7): C23C22/34; C23C22/56; C23C22/66

- European: C23C22/34; C23C22/83; F28F19/02

Application number: JP19960521850T 19960111

Priority number(s): WO1996US00517 19960111; US19950370323 19950110

Also published as:

 WO9621752 (A1)  
 EP0795044 (A1)  
 EP0795044 (A4)  
 EP0795044 (A0)  
 BR9606750 (A)

Report a data error here

Abstract not available for JP10512327T

Abstract of corresponding document: **WO9621752**

A chromium-free process for providing a metal surface with the properties of corrosion resistance, hydrophilicity, low odor and bioresistance. The process includes initially treating the metal with a solution of fluoride, zirconium and a protic acid. Then, the metal is treated with a solution of water-soluble silicate at an alkaline pH. Rinses are optionally used after each stage, and an oven drying stage is preferred as the final step in the process.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物 3

刊行物 3

【添付書類】



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-512327

(43) 公表日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.

識別記号

P I

C 2 3 C 22/34  
22/56  
22/68C 2 3 C 22/34  
22/56  
22/68

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平8-521850  
(86) (22) 出願日 平成8年(1996)1月11日  
(85) 国際文提出日 平成9年(1997)7月10日  
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 6 / 0 0 5 1 7  
(87) 国際公開番号 W O 9 8 / 2 1 7 5 2  
(87) 国際公開日 平成8年(1996)7月18日  
(31) 優先権主張番号 0 8 / 3 7 0 , 3 2 3  
(32) 優先日 1995年1月10日  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 サークルプロスコ・インコーポレーテッド  
アメリカ合衆国インディアナ州47403, プ  
ルーミントン, ヨスト・アベニュー 2017  
(72) 発明者 トムリンソン, チャールズ・イー  
アメリカ合衆国インディアナ州46151, マ  
ーティンスヴィル, コンサヴェーション・  
クラブ・ロード 970  
(72) 発明者 ミュエル, トーマス・ピー  
アメリカ合衆国インディアナ州47460, ス  
ベンサー, ウェスト・フェンスライン・ロ  
ード 9141  
(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外 6 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属表面を被覆して抗生物性及び低臭気衛生性を備えた高度親水性、高度耐食性の表面を形成する方法

(57) 【要約】

金属表面に耐食性、親水性、低臭気性及び抗生物性を与えるためのクロム不使用加工方法。この方法は最初に金属をフッ化物、ジルコニウム及びプロトン酸の溶液で処理することを包含する。次いでその金属をアルカリ性pHにおいて水溶性ケイ酸塩の溶液で処理する。すすぎを各段階の後で装置に使用し、そして乾燥段階を方法における最終工程として実施する。

(2)

特表平10-512327

## 【特許請求の範囲】

1. 金属表面に対して無臭腐食被覆を与える方法であって;

(a) 金属表面を

(i) フッ化物、

(ii) II-A族金属、

(iii) ジルコニウム、及び

(iv) プロトン酸

からなる第1溶液で処理し;

(b) 次いでその金属表面をアルカリ性pHにおいて、水溶性ケイ酸塩からなる第2溶液で処理し;そして

(c) その金属表面を乾燥させる;

ことからなる上記方法。

2. 上記処理工程のそれぞれは金属表面を浴中に浸漬することにより行なわれる請求項1の方法。

3. 上記処理工程のそれぞれは金属表面に溶液を噴霧することにより行なわれる請求項1の方法。

4. 上記第2溶液で金属表面を処理する前に金属表面をすすぐ工程をさらに含む請求項1の方法。

5. 上記第2溶液で金属表面を処理した後に金属表面をすすぐ工程をさらに含む請求項1の方法。

6. 酸化物をエッチングすることにより、またはIV-B族塩の厚い沈着により、金属表面を前処理する工程をさらに含む請求項1の方法。

7. IVB族金属及びII-A族金属を含む溶液で金属表面を前処理する工程をさらに含む請求項1の方法。

8. 上記第2溶液が可溶性ケイ酸ナトリウムまたは可溶性ケイ酸カリウムを含む請求項1の方法。

9. 上記第1溶液が約1.5ないし約4.5のpHである請求項1の方法。

10. 上記第1溶液が約0.00015Mないし約0.055MのIV-B族

(3)

特表平10-512327

金属、及び約0.00025Mないし約0.03MのII-A族金属を含む請求項1の方法。

11. 上記第1溶液が約150ppmないし約600ppmのIV-B族金属、約80ppmのCa、及び約200ppmないし約740ppmのFを含む請求項1の方法。

12. 上記第1溶液が約140°Fの温度である請求項1の方法。

13. 上記第1溶液が約2.4ないし約2.8のpHである請求項1の方法。

14. 上記第2溶液が少なくとも2%重/重のケイ酸塩を含む請求項1の方法。

15. 上記第2溶液が約10%重/重のケイ酸塩を含む請求項14の方法。

16. 上記第2溶液が約10ないし12のpHである請求項15の方法。

17. 金属表面に無臭腐食被覆を与える方法であって：

(a) 金属表面を

(i) フッ化物、

(ii) ジルコニウム、ハフニウム及びチタンからなる群より選択されるIV-B族金属、

(iii) プロトン酸、及び

(iv) II-A族金属

からなる第1溶液で処理し；

(b) 次いでその金属表面をアルカリ性pHにおいて、水溶性ケイ酸塩からなる第2溶液で処理し；そして

(c) その金属表面を乾燥させる；

ことからなる上記方法。



(4)

特表平10-512327

## 【発明の詳細な説明】

金属表面を被覆して抗生物性及び低臭気衝撃性を備えた  
高度親水性、高度耐食性の表面を形成する方法

発明の分野

本発明は、一般的には、金属表面のための耐食性被覆に関し、さらに特定のにはアルミニウムのための低臭気、抗生物性、親水性、耐食性被覆に関する。

発明の背景

本出願は、米国特許第5380374号として発行された出願人の係属中の特許出願第08/137,583の部分継続である。

アルミニウムのための種々の被覆は当業に公知である。これらの被覆は、典型的には、金属に対して耐食性を与え、またしばしばそれと同時に改善されたペイントまたはその他の有機コーティング接着性を与える。

アルミニウムのような金属のための最も初期の被覆はクロム酸塩ベースの組成物であったが、クロム酸塩不含有被覆が最近開発されてきている。これらの被覆は、潜在的に有毒なクロムを回避するのが殊に望まれる場合に、アルミニウム製の食品または飲料缶をコーティングするような用途のために殊に有用である。

クロム酸塩不含有化成被覆は、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムのようなIV-A族金属、フッ素イオン源及びpH調節用硝酸を用いることが多い。これらのクロム酸塩不含有化成被覆は、しばしば透明であり、そしてアルミニウムが殺菌中に水の中で沸騰されるときには通常生じる黒化を防止するのに使用される。

例えば、ダス (Das) の米国特許第3,964,936号は、アルミニウムのための化成被覆を作るためにジルコニウム、フッ化物、硝酸及びホウ素を使用することを開示している。ケリー (Kelly) の米国特許第4,148,670号は、ジルコニウム、フッ化物及びリン酸塩からなる化成被覆を開示している。ケリーの米国特許第4,273,592号は、ジルコニウム、フッ化物及びC<sub>12</sub>ポリヒドロキシ化合物かななる被覆であって、その組成がリン酸塩及びホウ素を実質的に含まないものを開示している。タッパー (Tupper) の米国特許

(5)

特表平10-512327

第4, 277, 292号は、ジルコニウム、フッ化物及び可溶性植物タンニンからなる被覆を開示している。

レイ (Reghi) の米国特許第4, 338, 140号はジルコニウム、フッ化物、植物タンニン及びリン酸塩からなり、そしてカルシウム、マグネシウム及び鉄のような硬水塩類を錯化する金属イオン封鎖剤を随意に含む化成被覆を開示している。ダス等の米国特許第4, 470, 853号は、ジルコニウム、フッ化物、植物タンニン、リン酸塩及び亜鉛からなる被覆を開示している。ショエナー (Schoener) 等の米国特許第4, 786, 336号は、ジルコニウム、フッ化物及び溶解されたケイ酸塩からなる被覆を開示しており、一方ホールマン (Hallman) の米国特許第4, 992, 116号はジルコニウムのフッ素酸及びポリアルケニルフェノールからなる化成被覆を開示している。

先行技術の化成被覆がある種の用途のためには特に有効であるとは証明されていないことに注意すべきである。殊に、先行技術は、自動車熱交換器を被覆して、得られる表面が耐食性であるばかりでなく、親水性、抗生物性及び無臭であるようにする方法を開示しなかった。これらの性質は、自動車類のためのエアコンディショニング用気化器の製造のような用途において特に望まれる。

例えば、ラッソ (Rasso) の米国特許第5, 234, 714号は、「アルミニウム熱交換器に耐食性親水性被覆を与える」ためのクロム酸塩/ケイ酸塩法を用いる被覆システムに関する。さらには、「カビ臭を発生する被覆の形成を避けるために」薬剤濃度が「正確に制御される」と述べられている。上記特許は、「クリーニング段階」(このものは実際には該方法における脱酸化処理である)、「クロム酸処理段階」及び「ケイ酸塩」段階を使用して行なわれる方法を記載している。

ヤマダ及びタカハシの米国特許第3, 762, 178号及び第4, 672, 816号は、それぞれ、抗生物剤の使用によって自動車エアコンディショニング系統から「カビ」臭を低減または除く系を扱っている。

ニシシタの米国特許第5, 203, 402号は、親水性層を形成するための有機ベースの被覆を伴う熱交換器の設計を記載している。その被覆は有機マトリックス中に懸濁されたコロイドシリカから構成される。この懸濁物は硬化され、

(6)

特表平10-512327

「コロイドシリカのシラノール基が樹脂のヒドロキシ基の一部と化学的に結合され」、伝えられるところによればシリカの性質の変化がもたらされて、そしてコロイドシリカに対して臭気を付着し難くする。

ミズノの米国特許第5,201,119号は二つの別々の被覆系の使用による熱交換器の設計を記載している。その第1のものは典型的には腐食防御のためのクロム含有化成被覆を組み入れ、第2のものは微生物の生長を防ぐための抗菌剤[特に2,2'-ジテオビス(ピリジン-1-オキシド)]を組み入れている。

メルザー(Melzer)のカナダ特許第2083454号AA9, Intl. Cl. C23C-022/37は、増加した腐食防御のために「無すすぎ被覆」でアルミニウム及びアルミニウム含有金属をコーティングする方法を記載している。開示された方法は、「多重価クロム化合物の水溶液にフッ化物含有化合物を含めたものの使用」について詳述している。使用されうる組成物は、サンダー(Sander)等の米国特許第4,475,957号及び第4,921,552号及び同特許出願に列挙されている他の文献に記載されている。開示された方法及び組成物は、高分子(「ポリ(アルキレノキシ)-」型のような)とマトリックス中に導入された多重価遷移金属とによって表面を保護する。

レイの米国特許第4,338,140号は、ジルコニウム、フッ化物及びタンニン化合物を含む溶液で2.0ないし3.5のpH値において、金属を改善された耐食性のために被覆することに関する。ダスの米国特許第4,470,853号は、2.3ないし2.95のpH範囲の、ジルコニウム、フッ化物、タンニン、リン酸塩及び亜鉛からなる被覆組成物に関する。トムリンソン(Tomlinson)の米国特許出願第08/138,136号は、低pH及び高速塗着において金属上に親水性、耐食性被覆を形成するためにIV-B族とIA族の元素を結合させるための組成物を記載している。

上記の諸特許は、IV-B族/ケイ酸塩被覆を与えるための以下に説明される方法を開示せず、また以下に説明される本発明が望まれるすべての性質を備えた被覆を生じさせることは自明でない。従ってアルミニウムを被覆して、得られる表面が耐食性であるばかりでなく、親水性、抗生物性及び無臭であるようにする方法の必要性が存する。本発明はその必要性に対処するものである。

(7)

特表平10-512327

#### 発明の概要

本発明の一面を簡単に述べると、金属をフッ化物、ジルコニウム及びプロトン酸の溶液で処理し、次いでその金属表面を水溶性ケイ酸塩の溶液でアルカリ性 pH において処理し、次いで金属表面を水溶性ケイ酸塩の溶液でアルカリ性 pH において処理し、次いで金属表面を乾燥させることにより金属表面の耐食性を改善する方法が提供される。

本発明の目的は、耐食性、親水性、抗生物性及び無臭であるアルミニウム用被覆を与えることである。

本発明のさらなる目的及び利点は以下の説明から明かとなるう。

#### 好ましい具体化の説明

本発明の原理の理解を促進する目的で、ここに好ましい具体化を参照し、またそれを説明するために特定の用語を使用することとする。しかしながら、それによって本発明の範囲を限定する意図がないこと、ならびに、開示された具体化における変更及び更なる改変そしてそこに記載されている本発明の原理の更なる応用のうちで本発明が属する分野における熟練者に通常想到するようなものは意図されていることは了解されよう。

前記のように、本発明は金属基体の表面上にクロム不含有の高耐食性被覆を生成させる方法に関する。この方法において使用される化学組成物は鉄、アルミニウム及びマグネシウムの合金上に親水性、耐食性被覆を生成する。

本発明は少なくとも3つのプロセス段階を含んでいる。第1段階はIV族混合酸化物処理であり、表面のエッチングは伴わないか、または最少限である。第2段階はケイ酸塩沈着段階であり、ここでは、例えばケイ酸ナトリウム及び/またはケイ酸カリウムが適当である。第3段階は最終の「乾燥」段階であり、好ましくは、高温で行なわれる。金属酸化物-IV族金属酸化物-ケイ酸塩/シロキシル結合が十分に確立されるのはこの最終乾燥段階中である。

以下の検討及び実施例は、一般的にはアルミニウム合金そして特定のにはアルミニウム合金熱交換ユニットの処理に向けられている。そのように記載された処理は、アルミニウムと同様に、鉄、亜鉛及びマグネシウムの合金類に適用される。

(8)

特表平10-512327

被覆の最終的な要件に応じて上記の段階の前に複数の段階が使用されうる。例えば、(エア・コンディショニング用蒸発器のように) 表面の親水性が高度に望ましい場合にアルミニウム基体を使用するときに、上に列挙した段階に先立つ第1番目の段階は、酸化物を中度にエッチングし、そしてそれと同時に混合金属/非金属酸化物塩(例えばZr/K/Al/Fマトリックスのようなもの)を沈着させるための成分を導入することがある。そのようにして得られる表面は、ベースの合金上に存在する自然の金属酸化物になり変って、上記の三段階のための基層を与える。すべての段階が実施されたときに得られる被覆はわずかに粗化されそして多く親水性成分を有して、すぐれた水剥離(water break)無し表面を与える。このものの特定例を以下に提示する。

該三つの所要段階によって与えられる以上の耐食性が望まれる場合には、この固有の性質を増加するための元素または化合物を沈着させる前処理段階を採用しうる。例えば、混合IV族/II族/[ホウ酸塩、ケイ酸塩及び/またはリン酸塩]溶液中での非エッチング「前処理」はこれに関して有利でありうることも判明した。また普通の陽極酸化方法での厚くかつ均一な酸化物の生成は、一般的には、このような「ビルト(造成)」酸化物を本発明の被覆がおおうので、耐食性を増加させる。

ここに開示の方法により得られる被覆は、「非栄養素」であり、従って実質的に臭気衝撃を有しないことは了解されるべきである。これらは、得られる被覆の無機質性に起因するものであり、また被覆系のいずれかの特性を補強するために有機成分が使用されないときに説明される各変形態様について固有である。被覆は微生物が代謝のために使用するような成分を含んでおらず、従ってこのタイプの成長を促進しない。

ホウ酸塩類がある種の環境中で生物阻害性を示すことが示され、そしてここに開示の被覆においてホウ酸及び/またはポリホウ酸塩が使用された場合に生物阻害性が示されたことも銘記されるべきである。

最後に、顕著な長期臭気衝撃が存在しないことは、これらのタイプの系における生物繁殖の促進の欠如によるものと信じられる。短期間臭気襲撃がないことは、本発明方法で得られる強固に結合され、比較的中性(空気流中の炭素質成分に

(9)

特表平10-512327

対

する酸化ポテンシャルに関して)の外側シロキシル表面によるものであろう。短期間臭気襲撃が無いことは、本発明方法に固有であり、従って「長期」臭気襲撃のみが最終表面内または上での生物阻害性成分の使用によって著しく増大される。

水性段階は、一般的には高温 ( $> 70^{\circ}\text{F}$ ) であり、露出時間は、普通、一段階当たり30秒ないし5分間である。前述のような「親水性前処理」が使用されるときには、注目すべき例外が包含されよう。これは  $50^{\circ}\text{F}$  まで下げて [前処理 -K/Zr/Al/Fe/HNO<sub>3</sub>系] で実施され、エッチングが中度であり、そして重度の塩沈着が得られるというすぐれた結果が得られた。よりすぐれた耐食性は3回の予備段階 (一般的に1つの水性段階当たり30秒) 後に迅速に得られ、長時間の露出は普通必要とされない。1回またはそれ以上のすすぎ段階をいずれの段階後にも引き続いて使用できる。幾何学的に複雑な熱交換ユニットのような部品については、すすぎのより一層強い必要性がある、清浄性を維持するために、新しい水がすすぎ浴に連続的に導入される。pHまたは導電度の手動または自動式監視を行なって、すすぎ段階の清浄性を測定し維持することができる。

ケイ酸塩処理に第1段階からの汚染物が入り込まないようにするために、ケイ酸塩処理の前に脱イオン水すすぎ段階を行なうのが好ましい。一般的に水性ケイ酸塩ゾルは、pHが一般に10.0以上に保たれそして溶液にイオン性汚染物が入らないようにしておく限り、非常に高濃度において安定である。第1処理段階の成分は、(表面-ケイ酸塩溶液界面において)  $[\text{SiO}_2]_x$  マトリックスを生じさせる重合を誘起させる。「基体-O-[IV族金属]-O-Si-[SiO<sub>2</sub>]<sub>x</sub>」の生成を伴って最終被覆が得られるのはこの機構によるものであり、従って、ケイ酸塩溶液を全く汚染されないように保持するのが望ましい。

段階1をさらに特定の説明すると、酸性の被覆用溶液組成物は、種々の酸とIV-B族金属、特にZr、HfまたはTiを含む塩とから調製できる。フッ化物は、IVB族金属の錯化金属フッ化物により (例えばそのような錯化フッ化物の酸または塩の形で)、多くの単純フッ化物塩によって、添加されうる。例としては

(10)

特表平 10-512327

、KF、NaF等、HFのような酸性フッ化物、そして好ましくは $H_2ZrF_6$ 及びKFのようなものがある。必須の酸成分は酸性金属（IV-B族）フッ化物、またはその他の $HNO_3$ 、 $H_2SO_4$ 、HF等のような（好ましくは $HNO_3$ のような）

鉍酸から添加されうる。

本発明の一具体化において、第1処理段階のためには、溶液状のIV-B族金属（以下の実施例におけるジルコニウム）を、1.5～4.5のpH値においてII-A族金属（以下の実施例におけるカルシウム）と一緒にする。

II-A族金属及びIV-B族金属の濃度により（一般に、金属濃度が高い水準になればなるほど、低いpH水準を必要とし、そして金属及び酸の水準を増加するとより多量の被覆が得られる）そして金属1モル当たり少なくとも4モルのフッ化物に相当するIV-B族の溶解された金属（例えばアルミニウム）に対するモル比のフッ化物。フッ化物は、金属が可溶性にとどまると同時に基体のエッチングが全くまたはほとんど生じないように、使用溶液を維持するようにバランスされるべきである。これは、フッ化物が高次金属フッ化物から低次、好ましくは金属性（酸化物）表面へ移行するので、酸及び金属の濃度に依存する。酸化物表面の少量のエッチングは許容しうるが、被覆に先立って表面上に存在する金属酸化物の多くは維持され、腐食性環境中における追加保護を与える。使用溶液の温度は70°Fから180°Fの範囲であってよく、120°Fないし140°Fが好ましい。そのようにして得られる表面は方法の次の段階のために使用できる状態にある。

例として、段階1において0.00015M～0.055MのIV-B族金属と、0.00025M～0.03MのII-A族金属とを含む溶液から許容しうる被覆を得ることができる。IV-B族金属：II-A族金属の最良の比は、被覆用溶液の接触方法（噴霧、浸漬等）、使用浴温度、pH及びフッ化物濃度に依存しよう。

本発明の一態様において、段階1は、150～600ppmのZr、80ppmのCa及び200～740ppmのFの濃度で2.4～2.8のpHにおいて

(11)

特表平10-512327

140° Fの温度で5分間の浸漬を行なうことからなる。本発明のこの具体化は、段階2と組合せて使用されるときにすぐれた耐食性を与える。

使用溶液は段階1における成分を組合せて溶解限度にまで調製して許容しうる被覆を与えるようにしうるが、処理中に被覆用溶液に入る溶解された基体金属イオンが飽和及び近飽和溶液中の浴成分の沈殿を生じさせることがあるので、上記のような低水準が好ましい。これはその他の方法による限り説明された溶液で処理されうる。例えば鉄系基体の処理のための浴に対してバーセネックス (Ver

senex) 80のようなキレート化剤を添加すると、溶解した $Fe^{2+}$ との可溶性イオン錯体が生じ、使用溶液の寿命及び効率を延長させる。アルミニウム及びその他の金属のための使用溶液中における鉄の存在は得られる腐食防御を低減させることがあることは、銘記されるべきである。EDTA、トリエタノールアミン及びバーセネックス80のようなキレート化剤は溶液中の鉄を好ましく錯化し、アルミニウムまたはマグネシウムのための化成被膜中へのその導入を阻止することになる。

さらには、前述のより高い温度範囲内で生成することがある不溶性カルシウム塩はより低い温度において一層可溶性でありうるので、使用溶液は、使用溶液のカルシウム含量が前述の水準の高い方の端にあるときには、温度範囲の低い方の端において使用されるべきである。また、トリポリリン酸塩 (例えば $Na_5P_3O_{10}$  またはその他のポリリン酸塩) の添加は、処理浴中に高水準のカルシウムを維持する助力となる。

ホウ酸、ホウ酸塩または弗化ホウ酸塩の形でホウ素を使用溶液に添加すると、説明のように得られる被覆のある種の性質を改善することが示された。ホウ素についての好ましい範囲は50~100 ppmであり、典型的には10~200 ppmで存在する。

使用浴にリン酸塩を添加すると、腐食防御及び得られる被覆への塗料接着力を増大させうる。一般的には、ある種の化成被覆へのリン酸塩の導入は「食孔」腐食からの防御を強化すると信じられており、食孔が腐食性環境中で開始されるときに、存在するリン酸塩はまず食孔域中へ溶解し、そこでベース (基体) の金属



(12)

特表平10-512327

イオンまたはその他の被覆成分と不溶性塩を形成し、食孔を効果的に封鎖するからである。

使用溶液への亜鉛の添加は、鉄系基体上に改善された腐食性をもつ被覆を生成させることが示された。亜鉛は被覆の沈着を促進し、被覆中へ導入されたとき（もし還元されると）、金属基体に対してガルバニイ（電気化学的）防御を与える。亜鉛についての典型的な範囲は5～100ppmであり、好ましくは10～30ppmである。

使用溶液に添加されたアルミニウムは、被覆における不溶性塩の沈着速度を増加させる。アルミニウムは、可溶性アルミニウム塩の任意の形態で、好ましくは水和硝酸アルミニウムの形で添加されうる。典型的には、アルミニウムは50～1,000ppmで存在させることができ、好ましくは100～200ppmである。

前記成分の混合物からなる使用溶液は、噴霧または浸漬コード塗布法によって塗布できる。第1段階での被覆の後に、生成表面は清浄水ですすぎ洗われるべきである。すすぎは脱イオン水または水道水であってよく、表面上に存在することがある可溶性塩を除去すべきである。

一般的に、第1段階は、単純な酸-塩基滴定及びpHによって監視される。10mlまたは100mlの浴サンプルを採取し（精度及び便宜のいずれが望まれようとも、100mlの試料はより正確な結果を与える。）そして0.10NのNaOHを用いてメチルオレンジ（/pH=4.5）に対して滴定される。この測定は、浴中の利用可能「遊離酸」を示唆し、そしてpH測定値と組合せて使用される。同一または他の（同一量の）浴サンプルがフェノールフタレイン（/pH=8.5）に対して滴定される。この測定値は表面被覆中へ入れるのに利用しうるIV-B族を与える。アルミニウムまたはその他の「金属水酸化物」形成元素が溶液中に存在するとき（例えばアルミニウム製蒸発器が処理されているようなとき）、これが上記滴定値に加わることを考慮すべきである。これは（必要と認められるならば）錯化剤の使用により、滴定中に過剰のフッ化物を添加することにより、または多重指示薬系により、対処できる。我々は、アルミニウム製蒸発

(13)

特表平10-512327

器を被覆するためには、 $17.0 \pm 5.0$  ml の  $0.10\text{N}$  の  $\text{NaOH}$  に対するこの浴  $100\text{ml}$  の滴定がすぐれた結果を与えることを見出した。「遊離酸」がコンセントレート添加により維持されるときに、アルミニウムが定常状態濃度に達し、溶解/沈着間の平衡が発現するからである。

#### 段階 2

段階 2 は、水中の好ましくは少なくとも 5 重量% のケイ酸ナトリウム（例えばグレード 42 のケイ酸ナトリウム）の安定な水溶液からなる。ケイ酸塩はいずれの安定なケイ酸塩ゾルであつてもよいが、ここではケイ酸ナトリウムを使用することとする。表面の臭気衝撃は、ケイ酸塩の濃度が増加し、ケイ酸ナトリウムと

して 5% 重/重以上の最低値に近づくにつれて低減することが判った。

この段階の温度は、室温（約  $70^\circ\text{F}$ ）から約  $180^\circ\text{F}$  の範囲でありうる。好ましい範囲は  $90^\circ\text{F}$  ないし  $120^\circ\text{F}$  であり、10% のケイ酸ナトリウム濃度においては  $110^\circ\text{F}$  が最も好ましい。

すぐれた腐食防御は、ケイ酸塩濃度が少なくとも 2% 重/重であるときに、得られる。このパラメータは、先行する段階（単または複数）の性質に依存し、すべてを考慮すると、 $11.1 \pm 0.5$  の pH に維持された 10% 重/重溶液が熱交換器用途における最適性能のために推奨される。

前述のように、この段階のゲル化は、pH が高くなり過ぎたり、及び/または高水準の汚染が生じたときに起こりうる。ここでは同時に、アルカリ性が上記段階 1（またはその他の先行補助段階）で与えられた層及び次いで基体自体を攻撃しないように、過度に高くてはならないことに注意しなければならない。もちろん、これは上記推奨温度範囲の高い方の端において一層高められる。

段階 2 にための制御は、pH（前述の範囲内に維持される）の監視及び簡単な酸-塩基滴定によってなされる。滴定のために浴溶液の 5 ミリリットルを採取し、脱イオン水または蒸留水で約  $50\text{ml}$  に希釈し、そしてフェノールフタレイン（ $\text{pH} = 8.5$ ）に対して  $0.10\text{N}$  の  $\text{HCl}$  で滴定する。グレード # 42 のケイ酸ナトリウムが使用されるときには、式

$$[0.5 \times 0.10\text{N HCl ml 数}] = \text{ケイ酸塩}\%$$

(14)

特表平10-512327

を使用できる。酸のml数対#42のケイ酸塩%のグラフを使用することもでき、このとき0.5はその線の概略の勾配である。より特定の $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比の測定値を使用することもできるが、現在までのところ好ましい具体化においては不要であった。

さらには、ここに説明の第2段階は、溶液中に適切なキレート化剤の濃度を維持することによって、固体生成の低減を強めることができる。多様なキレート化剤は、不溶性IIA族（またはその他の）ケイ酸塩の生成を低減させることになる先行段階（単数または複数）からの硬水ミネラル及び金属を錯化させる。いくつかの種類のキレート化剤は実質的な程度効果的であることが判明した：すなわちトリポリリン酸塩（ $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、リン酸3ナトリウム、KTPPピロリン酸カリウム等）、ホスホン酸塩（Dequest 2000、2010、2060等）、EDTA及びVersene 120、グルコン酸ナトリウム、及びホウ砂（ボラックス）である。このような効果向上は、廃棄及び再装填が必要となる前に、この段階においてより多くの生産量をこの本製法が達成することを可能とする。溶液と断続的に接触するラック及び設備表面上に構成されるケイ酸塩スケールも同様に低減されることが示される。

高濃度のキレート化剤は段階2で生成する酸化物マトリックスに影響を与え、被覆の特性を変えることがあることに注意すべきである。本製法の利点は、各特定の場合における被覆の所望特性とバランスされるべきである。

### 段階3

段階3は「乾燥」段階であり、被覆組成物が「固定」されるようになる製法の場面（時点）である。この場面（時点）以降の被覆の強化は被覆の上にペイント塗布すること以外に、この塗布は接着を強めるための「プレペイント処理」（ペイント塗布前の処理）を必要とする。この段階は、一般的に、共有混合金属酸化物結合の形成を完結するのに足る十分な時間にわたり高温でなされる。水分が被覆を去るにつれ、共有結合が形成するにつれ、そして残留被覆溶液の水性部分が蒸発するにつれて、表面及び部材温度が次第に上昇するのが望ましい。最高表面温度は200~450°Fであるべきであり、250~275°Fがここ

(15)

特表平10-512327

に記載の具体化において好ましい。被覆付き表面の温度は少なくとも5分間乾燥温度にとどめて、「乾燥」反応の完結と、表面に会合したすべての水の最終的蒸発とを確保すべきである。

高温での長時間は回避されるべきであり、同様に急冷操作において経験されるような温度の迅速な低下も回避されるべきである。被覆は、アモルファスな混合金属酸化物/シロキシル型であると考えられ、従って通常は基体とは異なる熱膨張/収縮係数を有し、そのため過度に迅速または極端な温度変動はこの段階では避けられるべきである。

自動車用の典型的なエア・コンディショニング用蒸発器のための好ましい具体化において、一般的には300°Fにおいて15分間が、記載の望ましい特性に関して満足すべき被覆を生じさせることが確認されている。このパラメーターは

多くの寸法及びモデルについて試験され（他の段階でもなされたように）、記述された数値は加熱空気の若干の環境が部材を通してなされる炉において良好である。

ほとんどの化学的処理操作についてそうであるように、自動制御は、記載の方法で処理中に処理段階に薬剤コンセントレートを添加するのに使用できる。供給ポンプの導電度またはpH調整は、段階1及び段階2の濃度を所望の範囲に維持するのに使用される。ある所与の操作についての特定のpH及び滴定値に関して最初の二つの段階が一旦安定な「定常」状態に達したならば、導電度（またはpH）制御は、その処理段階でその値を維持するようにコンセントレートを供給するようにセットされる。「定常」状態は、(A1)のような反応生成物がそれらの段階でそのピーク水準にまで蓄積されたときに、到達される。

ここに上述の方法を用いる特定の実施例を参照することとする。これらの実施例は好ましい具体化をより充分に説明するために供されていること、ならびに、これにより本発明の範囲に限定をなすことが意図されていないことは了解されるべきである。

#### 実施例 1

150 ppmのZr及び200 ppmのFを含みpH2.4の第1溶液を作り

(16)

特表平 10-512327

、この溶液を約 140° F の温度に維持する。エア・コンディショニング用熱交換器をこの第 1 溶液に 5 分間浸漬する。

約 2% のケイ酸を含み、pH 約 10 の第 2 溶液を作り、約 90° F の温度に維持する。上記の第 1 溶液に浸漬された熱交換器を次いでこの第 2 溶液に浸漬する。

処理された熱交換器を炉中で 1 時間乾燥させて、低臭気、抗生物性、親水性、耐食性被覆を生じさせる。

#### 実施例 2

600 ppm の Zr 及び 750 ppm の F を含み、pH 2.8 の第 1 溶液を作り、この溶液を約 140° F の温度に維持する。エア・コンディショニング用熱交換器をこの第 1 溶液に 5 分間浸漬する。

約 10% のケイ酸塩を含み、pH 約 12 の第 2 溶液を作り、この溶液を約 90° F の温度に維持する。上記の第 1 溶液に浸漬された熱交換器を次いでこの第 2 溶液に浸漬する。

処理された熱交換器を炉中で 1 時間乾燥させて、低臭気、抗生物性、親水性、耐食性被覆を生じさせる。

#### 実施例 3

150 ppm の Zr、80 ppm の Ca 及び 200 ppm の F を含み、pH 1.5 の第 1 溶液を作り、この溶液を約 140° F の温度に維持する。エア・コンディショニング用熱交換器をこの第 1 溶液に 5 分間浸漬する。

約 2% のケイ酸塩を含み、pH 約 10 の第 2 溶液を作り、この溶液を約 90° F の温度に維持する。上記の第 1 溶液に浸漬された熱交換器を次いでこの第 2 溶液に浸漬する。

処理された熱交換器を炉中で 1 時間乾燥させて、低臭気、抗生物性、親水性、耐食性被覆を生じさせる。

#### 実施例 4

600 ppm の Zr、80 ppm の Ca 及び 740 ppm の F を含み、pH 4.5 の第 1 溶液を作り、この溶液を約 140° F の温度に維持する。エア・コン

(17)

特表平10-512327

ディッシング用熱交換器をこの第1溶液に5分間浸漬する。

約10%のケイ酸塩を含み、pH約12の第2溶液を作り、この溶液を約90°Fの温度に維持する。上記の第1溶液に浸漬された熱交換器を次いでこの第2溶液に浸漬する。

処理された熱交換器を炉中で1時間乾燥させて、低臭気、抗生物性、親水性、耐食性被覆を生じさせる。

#### 実施例5～8

別の試料を上記実施例1～4に記載のように処理したが、各浸漬段階の後に脱イオン水で金属をすすぐ追加の工程を含めた。乾燥後、処理された熱交換器は低臭気、抗生物性、親水性、耐食性被覆を有した。

#### 実施例9

0.00015MのZr、0.00025MのCa及び200ppmのFを含み、pH2.8の第1溶液を作り、この溶液を約140°Fの温度に維持する。

エア・コンディショニング用熱交換器をこの第1溶液に5分間浸漬する。

約2%のケイ酸塩を含み、pH約10の第2溶液を作り、この溶液を約90°Fの温度に維持する。上記の第1溶液に浸漬された熱交換器を次いでこの第2溶液に浸漬する。

処理された熱交換器を炉中で1時間乾燥させて、低臭気、抗生物性、親水性、耐食性被覆を生じさせる。

#### 実施例10

0.055MのZr、0.00025MのCa及び740ppmのFを含み、pH4.5の第1溶液を作り、この溶液を約140°Fの温度に維持する。エア・コンディショニング用熱交換器をこの第1溶液に5分間浸漬する。

約10%のケイ酸塩を含み、pH約12の第2溶液を作り、この溶液を約90°Fの温度に維持する。上記の第1溶液に浸漬された熱交換器を次いでこの第2溶液に浸漬する。

処理された熱交換器を炉中で1時間乾燥させて、低臭気、抗生物性、親水性、耐食性被覆を生じさせる。

(18)

特表平10-512327

## 実施例 11

0.00015MのTi、0.00025MのCa及び200ppmのFを含み、pH2.0の第1溶液を作り、この溶液を約140°Fの温度に維持する。エア・コンディショニング用熱交換器をこの第1溶液に5分間浸漬する。

約5%のケイ酸塩を含み、pH約1.1の第2溶液を作り、この溶液を約90°Fの温度に維持する。上記の第1溶液に浸漬された熱交換器を次いでこの第2溶液に浸漬する。

処理された熱交換器を炉中で1時間乾燥させて、低臭気、抗生物性、親水性、耐食性被覆を生じさせる。

## 実施例 12

0.055MのTi、0.00025MのCa及び740ppmのFを含み、pH2.5の第1溶液を作り、この溶液を約140°Fの温度に維持する。エア・コンディショニング用熱交換器をこの第1溶液に5分間浸漬する。

約10%のケイ酸塩を含み、pH約1.2の第2溶液を作り、この溶液を約90°Fの温度に維持する。上記の第1溶液に浸漬された熱交換器を次いでこの第2溶液に浸漬する。

処理された熱交換器を炉中で1時間乾燥させて、低臭気、抗生物性、親水性、耐食性被覆を生じさせる。

本発明を上記において詳しく例示説明したが、これは例示的なものであって、限定的な性質のものでないと考えられるべきであり、単に好ましい具体化が示され説明されただけであり、本発明の精神内のすべての変更及び改変は保護されるように所望されていると了解される。

(19)

特表平10-512327

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US96/00517
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(6) : C13C 22/04 US CL : 148/247 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 148/247 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y,P	US, A, 5,380,374 (TOMLINSON) 10 January 1995, col. 2, lines 25-33 and col. 5, lines 35-40.	1-17
Y	US, A, 4,462,842 (UCHIYAMA ET AL) 31 January 1984, col. 2, lines 7-50	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family source.		
* Special categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "T" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "X" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to substantiate the principle or theory underlying the invention "Y" document of particular relevance the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Z" document of particular relevance the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 03 APRIL 1996		Date of mailing of the international search report 21 MAY 1996
Name and mailing address of the ISA/US Comptroller of Patents and Trademarks Box PCY Washington, D.C. 20231		Authorized officer SAM SILVERBERG <i>Ricki Roman</i>
Facsimile No. (703) 305-3210		Telephone No. (703) 305-8646

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)\*



(20)

特表平10-512327

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), UA(AZ, BY, KZ, RU, TJ, TM), AL, AM, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, UZ, VN

(72)発明者 バーカー, ダグラス・ケイ  
アメリカ合衆国インディアナ州47401, ブ  
ルーミントン, リンデン・ヒル・ロード  
2331

(72)発明者 モートン, ウィリアム・エイチ  
アメリカ合衆国インディアナ州47404, ブ  
ルーミントン, アンドーバー・コート  
4809